

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-92727

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46		F		
H 0 1 B 3/12	3 1 2	9059-5G		
H 0 1 P 7/10				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-266534

(22)出願日 平成4年(1992)9月9日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 加藤 宗臣

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 尾関 博文

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

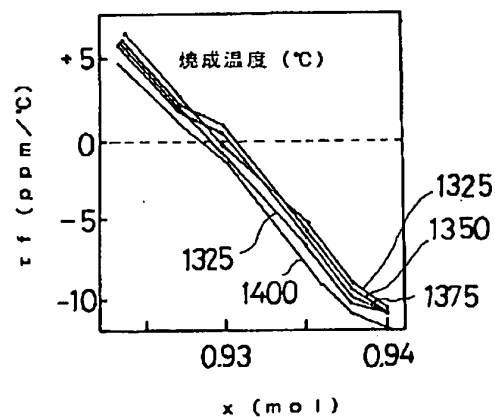
(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】 マイクロ波誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【目的】 ϵ_r 及び $Q u$ を実用的な特性範囲に維持しつつ、 $r f$ をゼロに近づける又はゼロを中心としてプラス側とマイナス側の所望の値に任意に且つ安定して制御し得ることができ、更に焼成温度が変動しても性能ばらつきが小さい誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【構成】 本磁器組成物は、 $x M g T i O_3 \cdot (1-x) C a T i O_3$ 、〔但し、 $0.923 \leq x \leq 0.940$ 〕で示される組成を主成分とし、これに上記 $x M g T i O_3 \cdot (1-x) C a T i O_3$ 100重量部に対して2~4重量部の $T a_2 O_5$ を添加含有させたものである。特に上記 x が $0.927 \sim 0.935$ 、 $T a_2 O_5$ の添加量が3重量%である場合(焼成温度; $1300 \sim 1400^\circ C$)は、 $Q u$ が $3920 \sim 4260$ 、 $r f$ が $-8.5 \sim +2.3$ (ppm/ $^\circ C$)、 ϵ_r が $19.7 \sim 21.6$ であり、焼成温度を変えても性能ばらつきが大変小さい。

[$x M g T i O_3 \cdot (1-x) C a T i O_3 + 3$ 重量% $T a_2 O_5$] 磁器組成物

Best Available Copy

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$ 、〔但し、 $0.923 \leq x \leq 0.940$ 〕で示される組成を主成分とし、これに上記 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$ 、100重量部に対して2～4重量部の Ta_2O_5 を添加含有させたことを特徴とするマイクロ波誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロ波誘電体磁器組成物に関し、更に詳しく言えば、無負荷Q（以下、単にQuという。）を高い値で維持しつつ、共振周波数の温度係数（以下、単にrfという。）をゼロに近づけることができ、更に CaTiO_3 の混合割合及び Ta_2O_5 の添加量を加減することによって、rfをゼロを中心としてプラス側とマイナス側に任意に制御し得ることができ、更に Ta_2O_5 の添加により焼成温度を変えても性能ばらつきが小さいマイクロ波誘電体磁器組成物に関するものである。本発明は、マイクロ波領域において誘電体共振器、マイクロ波集積回路基板、各種マイクロ波回路のインピーダンス整合等に利用される。

【0002】

【従来の技術】マイクロ波誘電体磁器組成物（以下、単に誘電体磁器組成物という。）は、使用周波数が高周波となるに従って誘電損失が大きくなる傾向にあるので、マイクロ波周波数領域でQuの大きな誘電体磁器組成物が望まれている。従来の誘電体磁器材料としては、結晶構造がペロブスカイト相とイルメナイト相との2相を含む誘電体磁器組成物（特開平2-129065号公報）、 MgTiO_3 と TiO_2 に所定量の CaTiO_3 を含有した誘電体磁器組成物（特開昭52-118599号公報）等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前者の誘電体磁器組成物では Nd_2O_3 、 La_2O_3 、 PbO 、 ZnO 等の他成分が多く含まれる上、Quも必ずしも大きな値とは言えない。後者の誘電体磁器組成物では、 TiO_2 を必須成分として含み、 CaTiO_3 の混合量が3～10重量%の範囲においてはrfが+87～-100と大きく変化し、0付近の小さな値には調整が困難等の問題があった。

【0004】本発明は、上記問題点を解決するものであり、 CaTiO_3 の配合割合及び Ta_2O_5 の添加量を加減することによって、 ϵ_r 及びQuを実用的な特性範囲に維持しつつ、rfをゼロに近づける又はゼロを中心としてプラス側とマイナス側の所望の値に任意に且つ安定して制御し得ることができ、更に Ta_2O_5 の添加により焼成温度が変動しても性能ばらつきが小さい誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【0005】

2

【課題を解決するための手段】本発明者は、誘電体磁器組成物において、高いQuを維持しつつ、rfをゼロに近づけることができ、且つ焼成温度を変えても安定した品質を備える組成について種々検討した結果、 CaTiO_3 及び Ta_2O_5 の混合（構成）割合を加減することによりこの欠点が解消されることを見出して、本発明を完成するに至ったのである。

【0006】即ち、本発明の誘電体磁器組成物は、 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$ 、〔但し、 $0.923 \leq x \leq 0.940$ 〕で示される組成を主成分とし、これに上記 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$ 、100重量部に対して2～4重量部（以下、2～4重量%という。）の Ta_2O_5 を添加含有させたことを特徴とする。上記xが0.923より小さいと、rfが大きな正の値をとるとともに、Quが小さくなり、逆に0.940を越えるとrfが大きな負の値をとり、好ましくないからである。また、特に、上記xが0.927～0.935、 Ta_2O_5 の添加量が3重量%である場合は、Quが3920～4260、rfが-8.5～+2.3（ppm/℃）、 ϵ_r が19.7～21.6であり、また焼成温度を変えても性能ばらつきが大変小さいので、好ましい。

【0007】尚、 CaTiO_3 の混合割合が、多くなるほど、rfは負の値から正の方向へ向かい（図3）、 ϵ_r は大きくなり（図2）、一方Quは小さくなる傾向にある（図1）。また、図7に示すように、 Ta_2O_5 の添加により、低温（例えば1300～1325℃）により焼成しても密度の高い焼結体を製造できる。更に焼成温度を1300～1400℃の範囲内にて種々変動させても安定した品質のものとすることができる（図4～10）。以上より、 CaTiO_3 及び Ta_2O_5 の上記適正な混合範囲において、これらの性能のバランスのとれたものとなるとともに、安定した品質のものとなる。

【0008】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。 MgO 粉末（純度；99.4%）、 CaO として CaCO_3 粉末（純度；99%）、 TiO_2 粉末（純度；99.98%）、 Ta_2O_5 粉末（純度；99.9%）を出発原料として、表1、表2、図1及び4に示すように、組成式 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + y\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5$ 、〔 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$ 、100重量部に対して Ta_2O_5 、y重量部を意味する。〕の各xとyが変化した組成になるように、所定量（全量として約500g）を秤量、混合した。その後、ミキサーで乾式による混合（20～30分）及び粉碎を施した後、大気雰囲気中にて1100℃の温度で2時間仮焼した。次いで、この仮焼粉末に適量の有機バインダー（29g）と水（300～400g）を加え、20mmφのアルミナボールで、90rpm、23時間粉碎した。その後、真空凍結乾燥（約0.4 Torr、4

50

0～50℃、約20時間)により造粒し、この造粒され *【0009】
た原料を用いて1000kg/cm²のプレス圧で19 【表1】
mmφ×11mm t (厚さ)の円柱状に成形した。 *

[xMgTiO₃ · (1-x) CaTiO₃ + 3重量% Ta₂O₅] 焼結密度

No.	x	Ta ₂ O ₅ 添加量 (重量%)	仮焼温度 (℃)	焼成温度 (℃)	Q _U (GHz)	比誘電率 ε _r	τ _f (ps/℃)	焼結密度 (g/cm ³)
1	0.940	3	1100	1400	4350	20.68	-12.48	3.870
2	0.9375	3	1100	1400	4310	20.82	-11.0	3.872
3	0.935	3	1100	1400	4260	20.97	-8.50	3.875
4	0.930	3	1100	1400	4140	21.28	-1.47	3.868
5	0.927	3	1100	1400	3940	21.50	1.02	3.875
6	0.923	3	1100	1400	3850	21.72	5.10	3.875
7	0.940	3	1100	1375	4380	20.76	-11.4	3.875
8	0.9375	3	1100	1375	4330	20.88	-9.40	3.878
9	0.935	3	1100	1375	4260	21.07	-6.58	3.881
10	0.930	3	1100	1375	4130	21.39	0.09	3.876
11	0.927	3	1100	1375	3890	21.60	1.70	3.884
12	0.923	3	1100	1375	3850	21.81	6.20	3.882
13	0.940	3	1100	1350	4230	20.77	-11.4	3.874
14	0.9375	3	1100	1350	4190	20.90	-9.12	3.874
15	0.935	3	1100	1350	4180	21.08	-6.40	3.881
16	0.930	3	1100	1350	4030	21.28	0.65	3.874
17	0.927	3	1100	1350	3920	21.64	2.26	3.884
18	0.923	3	1100	1350	3900	21.87	6.87	3.882
19	0.940	3	1100	1325	4230	20.49	-11.3	3.835
20	0.9375	3	1100	1325	4220	20.62	-8.94	3.835
21	0.935	3	1100	1325	4190	20.90	-5.78	3.850
22	0.930	3	1100	1325	4070	21.15	-0.11	3.834
23	0.927	3	1100	1325	3980	21.46	3.09	3.855
24	0.923	3	1100	1325	3890	21.61	7.16	3.844
25	0.940	3	1100	1300	4130	19.06	-11.4	3.640
26	0.9375	3	1100	1300	4150	19.26	-9.73	3.650
27	0.935	3	1100	1300	4180	19.71	-6.75	3.687
28	0.930	3	1100	1300	4120	20.04	-0.53	3.686
29	0.927	3	1100	1300	4070	20.70	1.82	3.753
30	0.923	3	1100	1300	3980	20.59	6.8	3.706

【0010】

【表2】

5 6
 $[x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 2\sim 4\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器組成物

No.	x	Ta ₂ O ₅ 添加量 (重量%)	仮焼温度 (℃)	焼成温度 (℃)	Q _u (60Hz)	比誘電率 ε _r	τ _f (ppm/℃)	焼結密度 (g/cm ³)
1	0.923	3	1100	1425	3940	21.59	3.92	3.863
2	0.927	3	1100	1425	3900	21.34	0.	3.862
3	0.930	2	1100	1425	4060	21.26	0.31	3.848
4	0.930	4	1100	1425	4000	21.05	-6.27	3.872
5	0.930	2	1100	1400	4000	21.37	0.37	3.861
6	0.930	3	1100	1400	4140	21.28	-1.47	3.868
7	0.930	4	1100	1400	4000	21.25	-5.08	3.889
8	0.930	2	1100	1375	4000	21.44	0.81	3.863
9	0.930	3	1100	1375	4130	21.39	0.09	3.876
10	0.930	4	1100	1375	3960	21.31	-3.52	3.895
11	0.930	2	1100	1350	4050	21.47	1.10	3.865
12	0.930	3	1100	1350	4030	21.28	0.65	3.874
13	0.930	4	1100	1350	3980	21.36	-2.33	3.894
14	0.930	2	1100	1325	4100	21.23	0.42	3.829
15	0.930	3	1100	1325	4070	21.15	-0.11	3.834
16	0.930	4	1100	1325	4020	21.10	-0.76	3.848
17	0.930	2	1100	1300	4120	20.27	0.68	3.698
18	0.930	3	1100	1300	4120	20.04	-0.53	3.686
19	0.930	4	1100	1300	4020	19.90	-0.53	3.686

【0011】次に、この成形体を大気中、500℃、3時間にて脱脂し、その後、各表及び図に示す1300～1400℃の範囲の各温度で、4時間焼成し、最後に両端面を約16mmφ×8mmt(厚さ)の円柱状に研磨して、誘電体試料とした。そして、各試料につき、平行導体板型誘電体円柱共振器法(TE₀₁₁ MODE)等により、ε_r(比誘電率)、Q_u及びτ_f、更に、焼結密度をアルキメデス法により測定した。尚、共振周波数は6GHzである。これらの結果を表1、表2及び図1～図10に示す。また、一例として、0.93MgTiO₃・0.07CaTiO₃・3重量%のTa₂O₅の場合のX線回折の結果を図11(1300℃で4時間焼成)及び図12(1350℃で4時間焼成)に示す。

【0012】これらの結果によれば、xMgTiO₃・(1-x)CaTiO₃のxが小さいとQ_u値は小さくなる傾向にあるが、逆にτ_fとε_rはプラス側に大きくなる傾向がある。尚、焼結密度は焼成温度が高いほど大きくなる傾向にあるが、Ta₂O₅の添加量が増すと焼成温度に対して平坦になる。焼成温度が1300～1400℃において、xが0.923～0.940の範囲では、τ_fは+8～-13、ε_rは19～22、Q_uは3850～4380と実用的な特性範囲を示すため好ましい。特にxが0.930、Ta₂O₅の添加量が3重量

%の場合は、例えば焼成温度が1325℃～1375℃の場合をとると、図1～6及び表1、2に示すように、τ_fが-0.1～+0.65ppm/℃、ε_rが21.1～21.4、Q_uが4030～4130であり、特に優れた性能バランスを示すとともに、そのばらつきが大変小さい。一方、CaTiO₃を含まない場合は、Q_u値が大きいものの、ε_rが小さく、しかもτ_fが-25～-44とマイナス側に著しく小さなものとなり、好ましくない。

【0013】また、図11及び図12に示すX線回折ピークの有無による分析方法によれば、本発明品の構造は、MgTiO₃(○)とCaTiO₃(●)を含み、他のピークとしてはMgTi₂O₇(▽)があり、MgO、CaO、TiO₂を含んでいないことを示している。

【0014】更に、図示しないが、電子顕微鏡写真の結果によれば、焼成温度の上昇とともに粒子径が大きくなり(1300℃:2.5μm、1350℃:3.7μm、1400℃:6.5μm、いずれもIntercept法により測定)、しかも気孔が減少し、1350℃にて緻密化が完了することを示している。破断面は1300℃では粒界破壊、1350℃以上では粒内破壊を示した。また、表面組織は焼成温度の上昇とともに巨大粒子(通常

7

粒子、粒径 $10\sim50\mu\text{m}$)と角状の微粒子($1\sim10$ 未満 μm)の2種類の粒子に分別された。EDS分析(Energy Dispersive Spectrum)の結果、通常粒子からはMg、Ca、Ti、Siが検出され角状粒子からはMg、Ca、Ti、Taが検出された。この角状粒子はTaの化合物になっているものと考えられる。また、Si成分は出発原料から混入したものと考えられる。

【0015】尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、前記仮焼温度等の仮焼条件、焼成温度等の焼成条件等は種々選択できる。

【0016】

【発明の効果】以上のように、本発明の誘電体磁器組成物は、 Q_u 及び ϵ_r を実用的な(高い)特性範囲に維持しつつ、 CaTiO_3 の配合割合を加減することによって、 r_f をゼロに近づける又はゼロを中心としてプラス側とマイナス側の所望の値に任意に制御し得ることができるとともに、 r_f を0付近に安定して調節できる。更に、 Ta_2O_5 の添加により、焼成温度を種々変動させても、密度が高く且つ高品質な焼結体とすることができる。従って、目的に応じて、 CaTiO_3 及び Ta_2O_5 の混合割合を変えることができる。

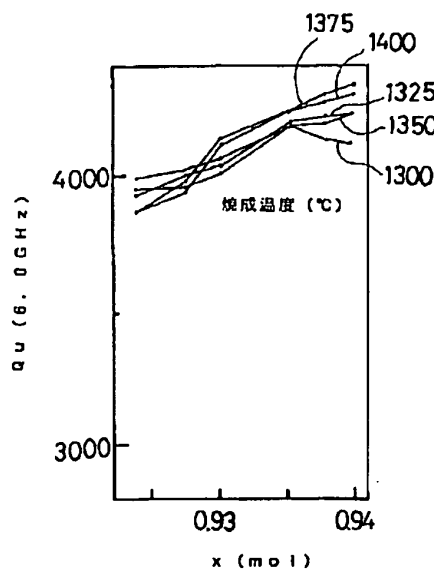
【図面の簡単な説明】

【図1】焼成温度 1350°C にて製造された $[x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 3\text{重量}\%\text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器組成物において、 x と Q_u との関係を示すグラフである。

*

【図1】

$[x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 3\text{重量}\%\text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器組成物



8

*【図2】図1にて示す磁器組成物において、 x と ϵ_r との関係を示すグラフである。

【図3】図1にて示す磁器組成物において、 x と r_f との関係を示すグラフである。

【図4】各焼成温度により焼成されて製造された $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + (2\sim4)\text{重量}\%\text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器組成物において、 Ta_2O_5 量と Q_u との関係を示すグラフである。

【図5】図4にて示す磁器組成物において、 Ta_2O_5 量と ϵ_r との関係を示すグラフである。

【図6】図4にて示す磁器組成物において、 Ta_2O_5 量と r_f との関係を示すグラフである。

【図7】 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + (0\sim4)\text{重量}\%\text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器組成物において、焼成温度と Q_u との関係を示すグラフである。

【図8】図7にて示す磁器組成物において、焼成温度と ϵ_r との関係を示すグラフである。

【図9】図7にて示す磁器組成物において、焼成温度と r_f との関係を示すグラフである。

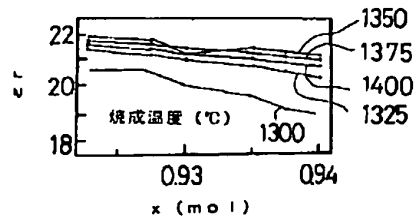
【図10】図7にて示す磁器組成物において、焼成温度と焼結密度との関係を示すグラフである。

【図11】 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + 3\text{重量}\%\text{Ta}_2\text{O}_5]$ 、焼成温度 1300°C 磁器組成物のX線回折結果を示すグラフである。

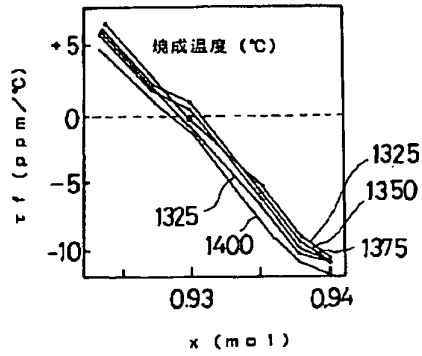
【図12】 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + 3\text{重量}\%\text{Ta}_2\text{O}_5]$ 、焼成温度 1350°C 磁器組成物のX線回折結果を示すグラフである。

【図2】

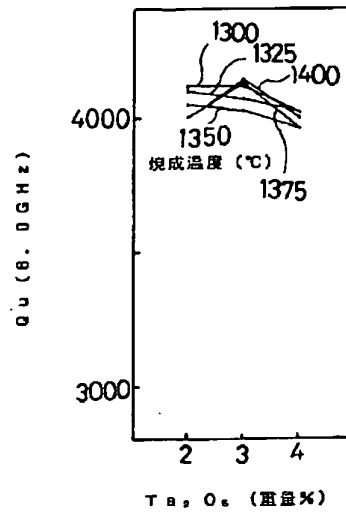
$[x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 3\text{重量}\%\text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器組成物



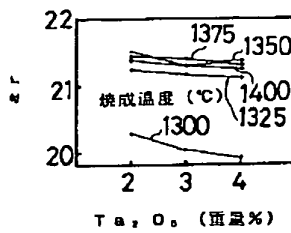
【图3】

 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 3\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5$ 磁器相成物


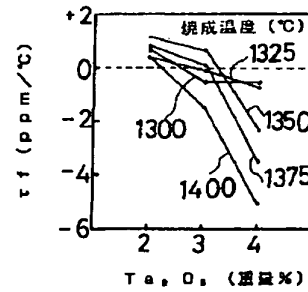
【图4】

 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + 2 \sim 4\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器相成物


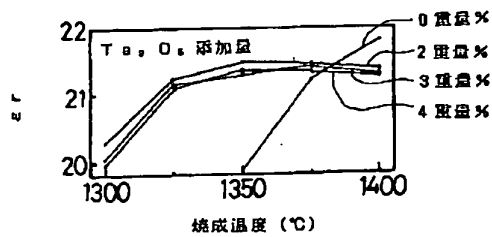
【图5】

 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + 2 \sim 4\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器相成物


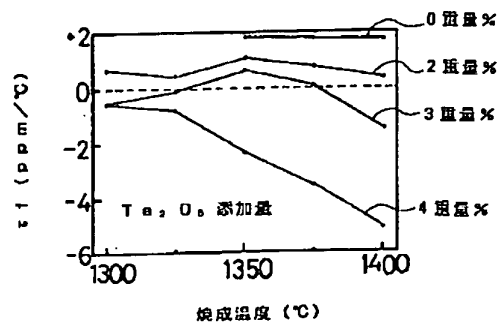
【图6】

 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + 2 \sim 4\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器相成物


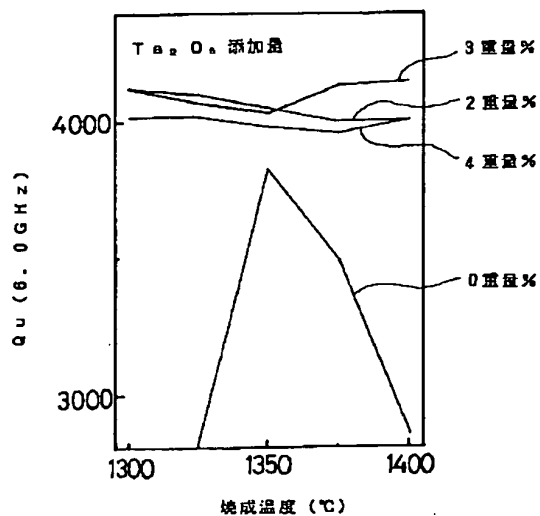
【图8】

 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + 0 \sim 4\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器相成物


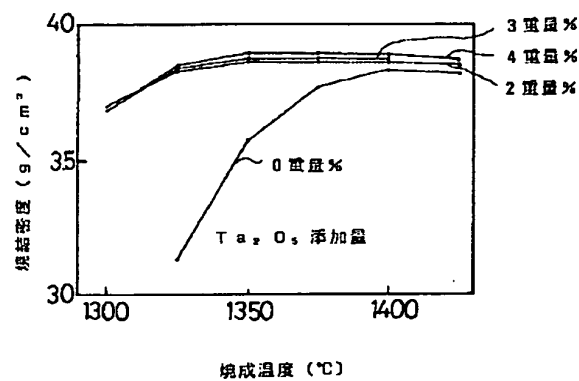
【图9】

 $[0.93\text{MgTiO}_3 \cdot 0.07\text{CaTiO}_3 + 0 \sim 4\text{重量}\% \text{Ta}_2\text{O}_5]$ 磁器相成物


【図7】

[0.93MgTiO₃ · 0.07CaTiO₃ + 0 ~ 4重量%Ta₂O₅] 磁器組成物

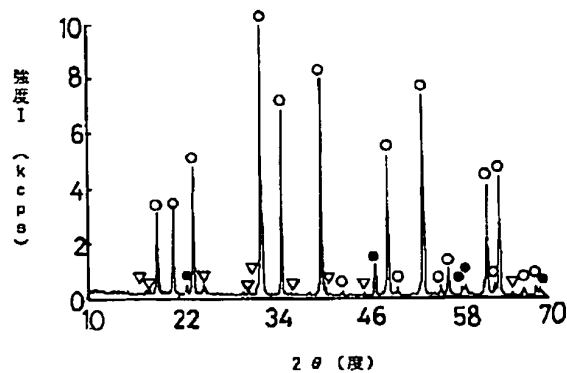
【図10】

[0.93MgTiO₃ · 0.07CaTiO₃ + 0 ~ 4重量%Ta₂O₅] 磁器組成物

【図12】

[xMgTiO₃ · (1-x)CaTiO₃ + 3重量%Ta₂O₅] 磁器組成物

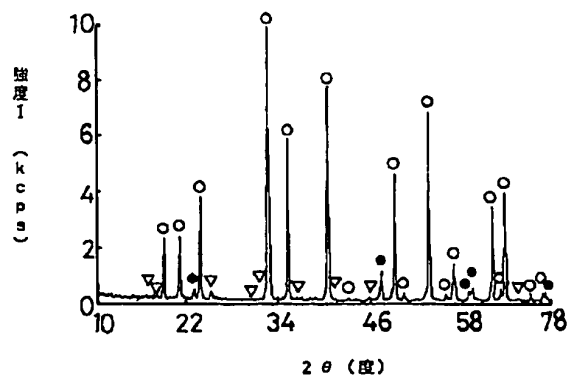
1300°C 4時間



【図11】

[xMgTiO₃ · (1-x)CaTiO₃ + 3重量%Ta₂O₅] 磁器組成物

1350°C 4時間



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**
